

SEALING MATERIAL FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL FORMED BY USING THE MATERIAL

Patent number: JP6160872

Publication date: 1994-06-07

Inventor: KUROKAWA TSUYOSHI; TANAKA FUMIO; TSUBOTA KOJIRO; FUJIOKA KAZUYOSHI; TAKATO YUTAKA

Applicant: HOKURIKU TORYO KK; SHARP KK

Classification:

- international: C08F299/02; C09J163/10; G02F1/1339; C08F299/00; C09J163/10; G02F1/13; (IPC1-7): C08F299/02; G02F1/1339; C09J4/00

- european: C08F299/02C3; C09J163/10; G02F1/1339

Application number: JP19920308515 19921118

Priority number(s): JP19920308515 19921118

Also published as:

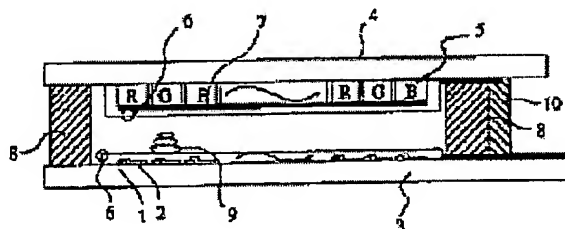
GB2272906 ()

Report a data error he

Abstract of JP6160872

PURPOSE: To provide the sealing material for the liquid crystal display panel which has the excellent strength of adhesion to substrates, extremely low permeability of moisture, etc., and does not generate an orientation defect, drop of electric resistance, etc., as there is substantially no influence on a liquid crystal.

CONSTITUTION: This liquid crystal display panel is constituted by holding a liquid crystal compsn. between a pair of the transparent substrates 3 and 4 and sealing the peripheral edges of the two substrates by the sealing material 8 contg. the following components (a), (b) and (c): (a) A partially esterified epoxy (meth)acrylate resin formed by (meth)acrylating 10 to 90%, in terms of epoxy groups, of a bisphenol A type epoxy resin, (b) a photopolymn. initiator, (c) a thermal hardener.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-160872

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	7348-2K		
C 0 9 J 4/00	J B K	7921-4 J		
// C 0 8 F 299/02	M R V	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-308515

(22)出願日 平成4年(1992)11月18日

(71)出願人 591252862

北陸塗料株式会社

新潟県新潟市濁川3993番地

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 黒川 津与志

新潟県新潟市濁川3993番地 北陸塗料株式
会社内

(72)発明者 田中 文夫

新潟県新潟市濁川3993番地 北陸塗料株式
会社内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示パネル用シール材及びそれを用いた液晶表示パネル

(57)【要約】

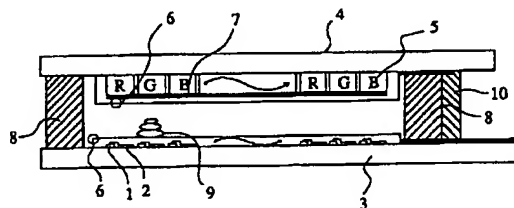
【構成】 一対の透明基板間に液晶組成物を保持させ、両基板の周縁を下記成分(a)、(b)及び(c)を含むシール材で封止した液晶表示パネル。

(a)ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基の当量の10～90%を(メタ)アクリル化した部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂

(b)光重合開始剤

(c)熱硬化剤

【効果】 基板の接着強度が優れ、水分等の透過性が極めて低く、液晶への影響がほとんどないため配向不良、電気抵抗の低下等が生じることがない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分（a）、（b）及び（c）を含有する液晶表示パネル用シール材。

（a）ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基の当量の10～90%を（メタ）アクリル化した部分エステル化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂

（b）光重合開始剤

（c）熱硬化剤

【請求項2】 一对の透明基板間に液晶組成物を保持し、該基板の少なくとも一方の内面に透明電極又は液晶制御素子を備えた液晶表示パネルにおいて、両基板の周縁を請求項1記載のシール材で封止した液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示パネル用シール材及びそれを用いた液晶表示パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に液晶表示パネルとしては、大別して、一对のストライプ状透明電極を形成した基板を一定の間隙を保つように貼り合せ、該基板間に液晶組成物を保持させた単純マトリックス型液晶表示パネルと、少なくとも一方の基板に、TFT、MIM、ダイオード等の液晶制御素子を備えた一对の基板を一定の間隙を保つように貼り合せ、該基板間に液晶組成物を保持させたアクティブマトリックス型液晶表示パネルとがある。特にアクティブマトリックス型液晶表示パネルは、コントラストや中間調の制御性能が優れているため、カラー画像表示用あるいは投射型ディスプレイ用として使用されている。

【0003】アクティブマトリックス型液晶表示パネルは、隣接素子間の混色、コントラストの低下やTFT特性の低下を防止するため、TFT、ダイオード等の素子やバスライン電極等を形成したアクティブマトリックス基板と、該アクティブマトリックス基板の上記素子を強い光から保護するための遮光パターンを形成した対向電極基板とを貼り合わせる際、高精度でアライメントする必要がある。

【0004】従来、これらの一对の基板を一定の間隙を保つように貼り合わせるシール材として、熱硬化型エポキシ樹脂が用いられている。しかしながら、熱硬化型エポキシ樹脂系シール材を用いる場合には、基板を貼合わせたシール材を硬化するための加圧工程と加熱工程に長時間を要するので、大量連続生産に適さないという問題点があった。また、一对の基板の材質が互いに異なる場合には、加熱工程で熱膨張係数の違いにより、アライメントがずれ、さらにはセルの厚さが不均一になり、得られた液晶表示パネルの表示品位が低下するという欠点があった。

【0005】また、最近ではシール材として、紫外線硬

化型樹脂を使用した液晶表示パネルが報告されている（特開平1-243029号公報）。しかしながら、紫外線硬化型樹脂を用いる場合には、紫外線硬化型樹脂の水分透過性が高く、またイオン性又は未反応性物質が液晶中に溶出することにより、シール付近の液晶配向状態が乱れ、液晶組成物が劣化して電気抵抗が著しく低下するという欠点、又は熱硬化型エポキシ樹脂系シール材より基板の接着強度が弱いという欠点があり、信頼性と接着強度とを両立するものはなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、短時間で硬化させることができるので、生産効率を向上させることができ、基板に対する接着強度が優れ、水分等の透過性が極めて低く、液晶への影響がほとんどないため配向不良、電気抵抗の低下等が生じることがない、信頼性と接着強度の向上を両立させた液晶表示パネル用シール材及びそれを用いた液晶表示パネルを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記成分（a）、（b）及び（c）を含有する液晶表示パネル用シール材である。

（a）ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基の当量の10～90%を（メタ）アクリル化した部分エステル化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂

（b）光重合開始剤

（c）熱硬化剤

【0008】本発明の第二は、一对の透明基板間に液晶組成物を保持し、該基板の少なくとも一方の内面に透明電極又は液晶制御素子を備えた液晶表示パネルにおいて、両基板の周縁を上記シール材で封止した液晶表示パネルである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる（a）成分は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基の当量の10～90%を、好ましくは、20～80%を、（メタ）アクリル化した部分エステル化エポキシ（メタ）アクリレート樹脂であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を所定の当量比でエステル化反応させて得ることができる。得られた樹脂の（メタ）アクリロイル基の当量の比率が、全当量の10%未満のときにはシール材の紫外線硬化性が不十分となり、基板を貼合わせるときに位置ずれを防止できない。また90%を超えるときにはシール材の硬化後の基板に対する接着強度が低下する。

【0010】上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えばエビコート828、エビコート834、エビコート1001、エビコート1004（以上、油化シェルエポキシ（株）、商品名）、DER331、DER332、DER337、DER661、DER669、QUATREX10

10、QUATREX1410（以上、ダウ・ケミカル日本（株）、商品名）等を挙げることができる。これらのビスフェノールA型エポキシ樹脂は1種または2種以上が用いられる。

【0011】本発明に用いる（b）成分の光重合開始剤は、紫外線又は光の照射によって活性化し、上記（a）成分を重合させるものであれば特に制限はなく、例えば、紫外線（光）照射によりラジカルを発生し、（メタ）アクリロイル基を反応させるラジカル型光重合開始剤と、ルイス酸触媒を遊離しエポキシ基を反応させるカチオン型光重合開始剤とを挙げることができる。なお、カチオン型光重合開始剤は、酸触媒と同時に一部ラジカルも発生し、（メタ）アクリロイル基を反応させることもできる。

【0012】ラジカル型光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパン等を挙げることができる。

【0013】カチオン型光重合開始剤としては、ルイス酸の芳香族ジアゾニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルセレンニウム塩、メタロセン化合物等を用いることができ、市販品としては、例えば、アデカオプトマー SP-150、アデカオプトマー SP-170（以上、旭電化工業（株）、商品名）、サイラキュアー UVI-6950、サイラキュアー UVI-6970（以上、ユニオンカーバイド日本（株）、商品名）、GC24-61（日本チバガイギー（株）、商品名）等を挙げることができる。

【0014】これらの光重合開始剤はラジカル型、カチオン型にかかわらず1種または2種以上が用いられる。（b）成分の光重合開始剤の配合割合は、（a）成分100重量部（以下「部」は全て「重量部」を表わす）に対して0.1～15部、好ましくは0.5～10部である。この割合が0.1部未満のときには、シール材の紫外線硬化性が不十分となり、基板を貼合わせたときに位置ずれを防止できない場合があり、これを防止するためには、非常に長時間の紫外線照射が必要となる。またこの割合が15部を超えるとときには、シール材の硬化物物性が低下し、基板に対する接着強度が不十分となり、さらに残留光重合開始剤が液晶に悪影響を及ぼす場合がある。

【0015】本発明に用いる（c）成分の熱硬化剤は、加熱により（a）成分を重合させるものであれば、特に

制限されるものではなく、例えば、（a）成分のエポキシ基を反応させる熱硬化剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2,4-ジアミノ-6-〔2-メチルイミダゾリル-（1）〕-エチル-S-トリアジン等のイミダゾール類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、サリチル酸ジヒドラジド等の有機酸ヒドラジド類；酸無水物類；アミン類；ルイス酸塩類；ジシアンジアミドなどを挙げることができる。（a）成分の（メタ）アクリロイル基を反応させる熱硬化剤として、1,1-ビス（t-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クメンヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド等の有機過酸化物類を挙げることができる。これらの熱硬化剤は1種または2種以上が用いられる。

【0016】（c）成分の熱硬化剤の割合は、（a）成分100部に対して0.1～20部、好ましくは0.5～15部である。この割合が0.1部未満のときには、シール材の加熱後の硬化が不十分となり、基板の接着強度が低下する場合がある。また20部を超えるとときには、シール材の硬化物の物性が低下し、基板の接着強度が不十分となり、さらに残留熱硬化剤が液晶に悪影響を及ぼす場合がある。

【0017】本発明のシール材には、上記（a）～（c）成分の他、必要に応じて、粘度を調整する反応性希釈剤、接着強度及びスクリーン印刷性を向上させる無機質充填剤、さらに接着強度を向上させるカップリング剤、その他添加剤等を本発明の効果を妨げない範囲で使用する事ができる。

【0018】反応性希釈剤としては、例えば2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カルピトール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を挙げることができる。反応性希釈剤の配合量は、（a）成分100部に対して、100部以下であるのが好まし

い。

【0019】無機質充填剤としては、例えばタルク、カオリン、クレー、硫酸バリウム、石英、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、シリカ、微粒シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。無機質充填剤の配合量は、(a)成分100部に対して、100部以下であるのが好ましい。

【0020】カップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピオネート等のアルミニウム系カップリング剤などを挙げることができる。カップリング剤の配合量は、(a)成分100部に対して、10部以下であるのが好ましい。

【0021】その他添加剤としては、例えばレベリング剤、消泡剤、重合禁止剤等を挙げることができる。また、本発明のシール材は、液晶表示パネルの基板間のギャップに一致した粒径のスペーサーを添加したものが好ましい。スペーサーとしては、公知のものを用いることができ、例えば、ポリマービーズ、ガラスファイバー等を挙げることができるが、同等の粒度分布、硬度を有するものであれば、これに限定されるものではない。スペーサーの配合量は、シール材組成物100部に対して、1~50部が好ましい。

【0022】本発明の液晶表示パネルは、透過型の場合には、一対の透明基板間に液晶組成物を保持させ、両基板の周縁を上記シール材で封止したパネルである。透明基板の少なくとも一方の内面には、透明電極又は液晶制御素子を備える。透明基板としては、ガラス基板、石英基板、プラスチック基板等を用いることができる。液晶制御素子としては、液晶の電気光学効果を制御する公知の素子を用いることができ、例えばアモルファスシリコンTFT、多結晶シリコンTFT、MIM、ダイオード、単結晶のMOSFET等を挙げることができる。反射型の場合には、上記基板の一方にシリコン基板を用いることができる。

【0023】本発明の液晶表示パネルは、例えば図1に示すように、液晶制御素子1を基板3上に設ける場合に、基板3上に形成した絵素電極2を、対向基板4上にマトリックス状に配列された赤、緑、青色の三原色カラーフィルター5を設けることができる。カラーフィルタ

ーは、染色法、印刷法、蒸着法、電着法、顔料分散法等の公知の方法で形成することができる。カラーフィルター5上には、透明電極7を形成することができる。また、上記2枚の基板の対向する両面には、更に有機高分子膜6を形成した後、所定の方向に液晶組成物が配向するようにラビング処理を行うのが好ましい。また、コン転移10をシール材8の外側に設けることができる。

【0024】本発明に用いる液晶組成物としては、公知の液晶組成物を用いることができ、例えば、フッ素系、シアノ系、シクロヘキサン系、フェニルシクロヘキサン系、ビフェニル系、シッフベース系、強誘電性液晶、反強誘電性液晶等を挙げることができる。

【0025】本発明の液晶表示パネルは、このような基板の一方に上記シール材8を基板の周縁に、液晶組成物の注入口を残すように、スクリーン印刷等の公知の方法で塗布し、カラーフィルター5と素子1の画素が対応するようにアライメントして両基板を重ね合せ、これに紫外線を照射してシール材を硬化させた後、さらに熱硬化させて液晶セルを作製し、これに液晶組成物9を注入口から充填した後、好ましくは上記シール材8で注入口を封止し、さらに封止部分のシール材8を同様に硬化して得ることができる。

【0026】紫外線の照射時間は、2kWの高圧水銀灯を用いた場合には、1~60秒、熱硬化時間は、80~200℃で1~60分加熱するのが好ましい。なお、液晶組成物注入口を封止するのに、公知の封止剤を用いてもよい。

【0027】

【実施例】

実施例1

液晶表示パネル用シール材の調製

(a)成分として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(油化シェルエポキシ(株)、商品名)のエポキシ基の当量の70%をアクリル酸によってアクリルエステル化した、70%エステル化エポキシアクリレート樹脂100部に対し、(b)成分の光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタール3部、(c)成分の熱硬化剤として、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール4部、さらにアジピン酸ジヒドロラジド4部、無機質充填剤として、タルク50部及び微粒シリカ10部、並びにカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部を三本ロールミルで混練した後、さらにシール材組成物100部に対し、セルスペーサー5部を混合し、液晶表示パネル用シール材を調製した。

【0028】液晶表示パネルの作製

図1に示すように、石英板上に、絵素電極2、液晶制御素子1としての多結晶シリコンTFTを形成し、その上に有機高分子膜6を塗布した後、表面をラビング処理したアクティブマトリックス基板3と、ガラス板上に、三

原色カラーフィルタ5を形成し、その上に有機高分子膜6を塗布した後、表面をラビング処理した対向基板4を作製した。次に、本実施例で調製したシール材8をアクティブマトリックス基板3の周縁に、液晶組成物の注入口を残すようにスクリーン印刷した後、カラーフィルタ5と液晶制御素子1(TFT)の画素が対応するようにアライメントして対向基板4を重ね合せた。

【0029】これに高圧水銀灯(2kw)を用いて30秒間紫外線を照射した後、150℃で30分間加熱してシール材8を硬化させて液晶セルを作製した。次に、液晶セルの注入口からフッ素系液晶組成物9をセル内に充填した後、注入口を上記シール材8で封止し、さらに封止部分のシール材8を同様にして硬化させ液晶表示パネルを得た。得られた液晶表示パネルについて、水分の透過性、液晶の配向性、液晶の電気抵抗及び基板の接着強度を評価した。結果を表1に示す。

【0030】比較例1

実施例1で調製したシール材に代えて、エポキシアクリ*

*レート(全エステル)系紫外線硬化型シール材を用いた外は、実施例1と同様にして液晶表示パネルを作製し、水分の透過性、液晶の配向性、液晶の電気抵抗及び基板の接着強度を評価した。結果を表1に示す。

【0031】比較例2

実施例1で調製したシール材に代えて、ポリウレタンアクリレート系紫外線硬化型シール材を用いた外は、実施例1と同様にして液晶表示パネルを作製し、水分の透過性、液晶の配向性、液晶の電気抵抗及び基板の接着強度を評価した。結果を表1に示す。

【0032】比較例3

実施例1で調製したシール材に代えて、ポリブタジエンアクリレート系紫外線硬化型シール材を用いた外は、実施例1と同様にして液晶表示パネルを作製し、水分の透過性、液晶の配向性、液晶の電気抵抗及び基板の接着強度を評価した。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	水分の透過性	液晶の配向性	液晶の電気抵抗	接着強度
実施例1	低	良好	高	強
比較例1	低	良好	高	弱
比較例2	高	不良	低	強
比較例3	高	不良	低	強

【0034】表1から明らかなように、ポリウレタンアクリレート系紫外線硬化型シール材及びポリブタジエンアクリレート系紫外線硬化型シール材を用いた液晶表示パネルでは、接着強度は比較的良好であるが、シール材の硬化性が不十分なために残留した未反応物が液晶中に溶出し、また水分の透過性が高いため液晶が劣化し、液晶の配向不良及び電気抵抗の低下が認められた。またエポキシアクリレート(全エステル)系紫外線硬化型シール材を用いた液晶表示パネルでは、シール材の硬化性が優れているため未反応物の残留がなく、また水分の透過性が低く、液晶の配向不良及び電気抵抗の低下は認められなかったが、接着強度が不十分であった。これに対し、実施例1で作製した液晶表示パネルは、特定の部分

【0035】

【発明の効果】本発明の液晶表示パネル用シール材は、基板を貼り合せるときに、長時間熱処理する必要がなく、紫外線照射するだけで液晶セルが得られるため、大量連続処理が可能になり大幅にコストが低減できると同

時に、熱処理時に、すでに紫外線照射により硬化しているので、シール材の粘度低下による上下基板の滑り、あるいは異種基板の熱膨張の違いが原因となる上下基板の位置ずれ、あるいはセル厚不良が本質的に発生しないため、パネル製造コストが大幅に低減できる。

【0036】特に、上下基板の材質が異なるような液晶表示パネル(例えば石英基板を用いた多結晶シリコンTFT基板とガラス基板を用いたカラーフィルタ基板とを組み合わせたセル等)においてその効果は、非常に大きい。また、本発明の液晶表示パネルは、高温高湿下の通電試験、高温、低温の放置試験、及びヒートサイクル試験において十分な耐性を有することから、外部からの水分の透過に対して十分な耐性を有するとともに、熱応力に対してもクラッキング等を起こすこともなく液晶表示パネルとして十分な信頼性を保持している。また本発明のシール材を用いたことにより、十分な接着強度が得られると同時に液晶組成物を劣化させることがないので、液晶の配向不良及び電気抵抗の低下が生じることがなく、表示特性が優れる。

【図面の簡単な説明】

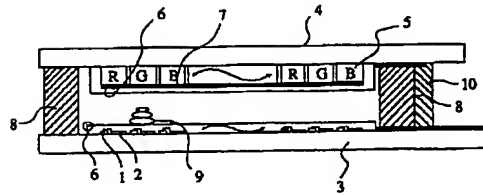
【図1】本発明の液晶表示パネルを例示する断面図である。

【符号の説明】

- 1 液晶制御素子
- 2 絵素電極
- 3 基板
- 4 対向基板
- 5 カラーフィルター

- * 6 有機高分子膜
- 7 透明電極
- 8 シール材
- 9 液晶組成物
- * 10 コモン転移

〔図1〕



フロントページの続き

(72)発明者 坪田 耕次郎
 奈良県奈良市南紀寺町2丁目349-1 ネ
 オハイツ南紀寺305号

(72)発明者 藤岡 和巧
 大阪府東大阪市稲田本町3-8-2
 (72)発明者 高藤 裕
 奈良県奈良市神功3丁目13-8